

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/14460 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D 17/00**

**GEBERZAHN, Rainer** [DE/DE]; Belmener Weg 21,  
41515 Grevenbroich (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09173

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,  
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,  
UA, US, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. August 2001 (08.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10040724.2 17. August 2000 (17.08.2000) DE

**Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RIEBE, Hans-Jür-  
gen** [DE/DE]; Spreestrasse 40, 42697 Solingen (DE).

(54) Title: MECHANICALLY STABLE, LIQUID FORMULATION WASHING, RINSING OR CLEANING AGENT DOSES

(54) Bezeichnung: MECHANISCH STABILE, FLÜSSIG FORMULIERTE WASCHMITTEL-, SPÜLMITTEL- ODER REINI-  
GUNGSMITTEL-PORTIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a washing, rinsing or cleaning agent dose comprising a fully or partially water-soluble coating in the form of a capsule, a ball or a bag. Said coating completely surrounds a liquid-based formulation of at least one washing, rinsing or cleaning active ingredient having a crushing resistance of > 1 N at 23 °C. The invention also relates to a method for producing one such washing, rinsing or cleaning agent dose, in addition to a method for washing, rinsing or cleaning using said washing, rinsing or cleaning agent dose.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, Kugelform oder in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand > 1 N bei 23 °C. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sowie ein Waschverfahren, Spülverfahren oder Reinigungsverfahren unter Einsatz der obigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

WO 02/14460 A2

**„Mechanisch stabile, flüssig formulierte Waschmittel-, Spülmittel- oder  
Reinigungsmittel-Portionen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft mechanisch stabile, flüssig formulierte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Form von Formulierungen, die bei der Herstellung bzw. Abfüllung flüssig sind und deren Viskosität im Laufe der Zeit zunimmt, was dazu führt, daß mit einer Umhüllung versehene Formulierungen aufgrund ihres thixotropen bzw. pseudoplastischen Verhaltens mechanisch stabil sind.

Wasch- und Reinigungsmittel und Kosmetika mit erhöhter Viskosität werden in den letzten Jahren zunehmend angeboten. Produkte mit „gel“artiger Konsistenz finden beim Verbraucher starke Akzeptanz. Auf dem Gebiet der Flüssigwaschmittel weisen Gelprodukte mit erhöhter Viskosität den Vorteil auf, daß bei ihrer Herstellung weniger nichtwäßrige Lösungsmittel eingesetzt werden können. Weiter kann das resultierende Produkt gezielt auf Flecken auf der Wäsche aufgetragen werden, ohne dabei zu verlaufen. Üblicherweise werden dabei herkömmliche Flüssigwaschmittel auf Basis wäßriger Formulierungen durch den Einsatz von Verdickungsmitteln in höherviskose Produkte überführt. Beispiele solcher Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose und Cellulose-ether, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und dergleichen, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren. Der Einsatz dieser Verdickungsmittel zur Viskositätserhöhung in den unterschiedlichsten Flüssigkeiten ist seit lan-

gem Stand der Technik. Auch der Einsatz von Polymeren in Flüssigwaschmitteln ist lange bekannt.

Die Einarbeitung von Verdickungsmitteln wie beispielsweise der genannten Verdickungsmittel führt bei Flüssigwaschmitteln erst oberhalb bestimmter Tensidgehalte zu stabilen Gelen. Flüssigwaschmittel mit Tensidgehalten unter 35 Gew.-% zeigen nach einigen Tagen bereits Phasentrennung oder eine Agglomeratbildung, die sich in einem Undurchsichtigwerden („Wolkenbildung“) der Formulierung bemerkbar macht. Zusätzlich sinkt bei solchen Produkten die Viskosität während der Lagerung zum Teil drastisch. Da eine Gelbildung üblicherweise erst bei Tensidgehalten über 35 Gew.-% gelingt, sind also hohe Tensidgehalte essentiell. Da höherviskose Flüssigwaschmittel zur Unterstreichung der ästhetischen Merkmale in der Regel in durchsichtigen Flaschen angeboten werden, ist es weiterhin erforderlich, daß die eingesetzten Verdickungsmittel gegen Licht stabil sind, da sonst ein radikalischer Zerfall der Polymere eintritt, der sich in einer Zerstörung der Produktfarbe und – ebenfalls - unerwünschter „Wolkenbildung“ äußert.

Flüssigwaschmittel mit Viskositäten zwischen 500 und 20.000 mPas, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 mPas, in denen lamellare Tensidtröpfchen in einer wäßrigen Elektrolytphase dispergiert sind, werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A 691 399 (Colgate) beschrieben. Diese Mittel enthalten 10 bis 45 Gew.-% Tensid(e), mindestens einen Gerüststoff sowie 0,01 bis 5 Gew.-% eines Mercapto-endverschlossenen Polymers mit mittlerem Molekulargewicht zwischen 1.500 und 50.000 g/mol<sup>1</sup>.

Der Einsatz von Borverbindungen in wäßrigen Flüssigwaschmitteln wird in der EP-A 381 262 (Unilever) beschrieben. Die beschriebenen Flüssigwaschmittel enthalten die Borverbindungen sowie ein Polyol als Enzymstabilisierungs-System für eine Mischung aus proteolytischen und lipolytischen Enzymen, wobei bevorzugte Stabilisierungssysteme aus einer Sorbitol/Borax-Mischung bestehen. Über Viskosität und Stabilität der Flüssigwaschmittel wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Flüssige, wäßrige Waschmittelkonzentrate, die ihre Viskosität bei Verdünnung mit Wasser beibehalten oder erhöhen, werden in der EP-A 724 013 (Colgate) beschrieben. Erreicht wird dieser Effekt durch den Einsatz von zwei Tensiden mit unterschiedlicher Beständigkeit gegen Elektrolyte und die Zugabe eines gelösten Elektrolyten, wobei das Konzentrat

eine Viskosität von weniger als 2.500 mPas hat und bei Verdünnung mit Wasser seine micellare Struktur zugunsten der Ausbildung einer lamellaren Phase verliert.

Die internationale Patentanmeldung WO96/01305 (Unilever) beschreibt ein wäßriges Reinigungs- und Flüssigwaschmittel, das bei Verdünnung mit mindestens der zweifachen Menge Wasser eine Mikroemulsion ausbildet, die Teilchengrößen von 10 bis 100 nm aufweist. Das Mittel enthält 20 bis 70 Gew.-% Wasser, 15 bis 40 Gew.-% eines Tensidsystems, das mindestens ein Niotensid aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole und nicht mehr als 20 Gew.-% Anionen-, Kationen-, amphi- oder zwitterionische Tenside enthält, 5 bis 30 Gew.-% Lösungsmittel und 5 bis 20 Gew.-% wasserunlösliches Öl.

Keine der genannten Schriften befaßt sich mit dem Problem, portionierte, höherviskose Flüssigwaschmittel bereitzustellen, die eine stabile Viskosität garantieren, nicht zu einer Agglomeratbildung (sogenannte „Wolkenbildung“) oder Phasentrennung innerhalb einer Portion führen und keine Verringerung der Farbstabilität des Mittels bei Lichteinfluß aufweisen.

Wäßrige, hochviskose Flüssigwaschmittel in Bulk-Form mit Tensiden sowie weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln und einem Verdickungssystem aus Polyurethanen oder modifizierten Polyacrylaten, einer Borverbindung und einem oder mehreren Komplexbildnern, insbesondere niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, werden in der Druckschrift WO 99/28430 beschrieben. Portionierte Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit thixotropem oder pseudoplastischem Fließverhalten der darin enthaltenen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Wäßrige, hochviskose Flüssigwaschmittel in Bulk-Form mit Tensiden sowie weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln und einem Verdickungssystem aus einem polymeren Verdickungsmittel oder Quellmittel, einer Borverbindung und einem oder mehreren Komplexbildnern, insbesondere niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, werden in der Druckschrift WO 99/27051 beschrieben. Portionierte Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit thixotropem oder pseudoplastischem Fließverhalten der darin enthaltenen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten sind diesem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Die Druckschriften WO 96/10072 und WO 96/10073 (Procter & Gamble) beschreiben Tensid-Zubereitungen zur Behandlung stark verschmutzter Wäsche in Form einer stabilen Suspension eines festen, im wesentlichen unlöslichen Teilchenmaterials aus einem anorganischen Peroxid-Bleichmittel und einem anionischen Tensid in einer nicht-wäßrigen Flüssigphase aus einem Fettalkoholethoxylat als nicht-ionischem Tensid und einem wasserfreien organischen Lösungsmittel niedriger Polarität, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Tensid-Zubereitung unter Einmischen der festen Komponenten in eine stark bewegte Mischung der flüssigen Komponenten. Bei einem Wassergehalt der Suspension von < 5 Gew.-% sollen die Zubereitungen eine Viskosität von 300 bis 5.000 cps (Brookfield; # 5 Spindel bei 50 Upm) zeigen, ohne daß Angaben über nicht-newtonisches Verhalten der Zubereitungen gemacht werden.

Die Druckschrift EP-A 0 738 778 (Procter & Gamble) offenbart nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel-Zubereitungen in Form stabiler Suspensionen aus Feststoff-Teilchen von Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Alkalien, Buildern und Aniontensiden in nicht-wäßrigen Mischungen anionischer (Alkalimetall- oder Alkanolamin-Alkylpolyalkoxylate) und nicht-ionischer (Polyhydroxyfettsäureamide) Tenside und organischer Verdünnungsmittel (Alkoholalkoxylate und wenig polare organische Lösungsmittel). Die Druckschrift WO 97/00938 (Procter & Gamble) beschreibt nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel-Zubereitungen in Form von stabilen Dispersionen aus Bleichmittel (z. B. Peroxy-Bleichmittel) und gegebenenfalls Bleichaktivator und organischen Buildern in nicht-wäßrigen Mischungen aus Alkalimetallsalzen von Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholethoxylaten und nicht-polaren organischen Lösungsmitteln. Bei einem Wassergehalt der Suspension von < 5 Gew.-% sollen die Zubereitungen eine Viskosität von 300 bis 5.000 cps (Brookfield; # 5 Spindel bei 50 Upm) zeigen, ohne daß Angaben über nicht-newtonisches Verhalten der Zubereitungen gemacht werden.

Die Druckschriften WO 97/00936 und WO 97/00937 (Procter & Gamble) beschreiben nicht-wäßrige (< 5 Gew.-% Wasser) Tensid-Zubereitungen in Form von Flüssigkeiten, Gelen oder Pasten, die anionische und/oder nicht-ionische Tenside, nicht-wäßrige organische Verdünnungsmittel (z. B. Fettalkoholalkoxylate oder unpolare organische Lösungsmittel) und Tonverschmutzungen entfernende Polymere (z. B. alkoxylierte kat-ionische Diamine oder Polyamine (WO 97/00936) bzw. Bleichmittel und Salze divalenter Metalle als Bleichaktivator (WO 97/00937)). Hinsichtlich der Konsistenz vergleichbare Tensid-Zubereitungen mit Alkalien, organischen Buildern etc. in flüssigen Mischungen aus anio-

nischen und nicht-ionischen Tensiden und nicht-wäßrigen organischen Verdünnungsmitteln sind in der Druckschrift WO 97/02336 (Procter & Gamble) beschrieben. Veränderungen der Viskosität der Zubereitungen in Abhängigkeit von aufgetragenen Scherkräften sind keinem der genannten Dokumente zu entnehmen.

Die Druckschriften WO 98/00507 bis WO 98/00512 und WO 98/00514 bis WO 98/00517 (Procter & Gamble) beschreiben verschiedene nicht-wäßrige (< 5 Gew.-% Wasser) Flüssigwaschmittel, in denen feste Komponenten (Bleichmittel, Bleichmittel-Vorläufer, Bleichaktivatoren, Enzyme) in wasserfreien, mindestens ein Tensid und nicht-wäßrige Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel enthaltenden Mischungen dispergiert bzw. suspendiert sind. Das Viskositätsverhalten derartiger Zubereitungen wird in keiner der genannten Druckschriften angesprochen.

Zubereitungen der vorgenannten Art wurden dem Verbraucher üblicherweise in größere Flüssigkeitsmengen umfassenden Gebinden wie beispielsweise Kunststoff-Flaschen an die Hand gegeben. Die Dosierung erfolgte dann je nach Bedarf (Verschmutzungsgrad des Wasch-, Spül- oder Reinigungsguts, Menge an Wasch-, Spül- oder Reinigungsgut) oder nach Erfahrung in jedem Einzelfall mit geeigneten Vorrichtungen zum Abmessen von Flüssigkeitsmengen.

Wasserfreie Alkoholethersulfate (Isopropanolammoniumethersulfate) als Bestandteile hochkonzentrierter Wasch- und Reinigungsmittel-Systeme werden in dem Artikel „U. Schoenkaes et al.; Water-free Alcohol Ether Sulfates – New high-active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations“ offenbart. Derartige Systeme werden als ausgezeichnet waschaktiv beschrieben und eignen sich zur stabilen Einarbeitung von Bleichmitteln und anderen gegenüber Wasser empfindlichen Waschmittel, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Komponenten.

Es wird auch beschrieben, daß derartige Formulierungen in wasserlösliche Gelatine-Kapseln oder Folienbeutel eingearbeitet werden können und so dem Wasch-, Spül- bzw. Reinigungsgut als fertig vordosierte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion zugegeben werden können.

Neben den Nachteilen einer möglichen chemischen oder physikalischen Instabilität der die jeweilige Portion ausmachenden Bestandteile hatten die in der genannten Druckschrift

beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Kapsel-, Kugel- oder Folienbeutel-Form jedoch auch noch den Nachteil einer mechanischen Instabilität: In größeren Gebinden verpackte Kapseln, Kugeln oder Folienbeutel mit flüssigem Inhalt unterlagen immer der Gefahr, aufgrund von Stoßeinwirkung oder durch das Gewicht benachbarter Portionen zu bersten und dann ihren flüssigen Inhalt in die Verpackung abzulassen. Auch wurde als nachteilig empfunden, daß einzelne Portionen, die entweder aus Unachtsamkeit fallengelassen wurden oder – wenn in Kugelform – durch Davonrollen außer Kontrolle gerieten oder die – beispielsweise von Kindern – mechanisch beschädigt wurden, ihren flüssigen Inhalt bereits bei der kleinsten Beschädigung in die Umgebung abgaben. Dies war natürlich unerwünscht, und die mangelhafte Bestfestigkeit ist für viele Verbraucher ein Grund, diese neue Form von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen abzulehnen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß diesen Nachteilen abgeholfen werden kann, indem man Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auf Basis flüssiger Formulierungen waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten bereitstellt, wobei die Formulierungen eine hohe Viskosität aufweisen. Besonders vorteilhafte Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen ergeben sich erfindungsgemäß in den Fällen, in denen die flüssigen Formulierungen bei der Verarbeitung, beispielsweise beim Herstellen aus ihren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten, beim Rühren, beim Umpumpen und beim Befüllen der für die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen vorgesehenen Umhüllungen (Kapseln, Kugeln, Beutel) eine geringe, nach Nachlassen der mechanischen Einwirkung jedoch eine hohe Viskosität aufweisen. Ein thixotropes oder pseudoplastisches – in jedem Fall nicht-newtonisches – Verhalten der flüssigen Formulierungen waschaktiver, spülaktiver bzw. reinigungsaktiver Komponenten führt unerwartet zu Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit deutlich verbesserten Gebrauchseigenschaften.

Die Erfindung betrifft daher eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1,0$  N bei 23 °C.

In einer alternativen Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Um-

hüllung in Kugelform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1$  N bei 23 °C.

In einer weiteren alternativen Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1$  N bei 23 °C.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, umfassend die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Scherkraft bewegt;
- (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
- (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Scherkraft beibehält; und
- (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, ein Spülverfahren und ein Reinigungsverfahren unter Verwendung der nachfolgend näher beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.



Unter dem Begriff „Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels, Spülmittels oder Reinigungsmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen oder Reinigungsmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein mittels einer Reinigungsflotte in einem Gefäß wie in einem Eimer durchgeführter Reinigungsgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens, Spülens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen bei maschinellen Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff „Waschmittel-Teilportion“ oder „Spülmittel-Teilportion“ oder „Reinigungsmittel-Teilportion“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion vorliegt und durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportion derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen derselben Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur

waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Teilportionen im Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang zu erfüllen haben.

Unter dem Begriff „waschaktive Zubereitung“ bzw. „spülaktive Zubereitung“ oder „reinigungsaktive Zubereitung“ (oder „waschaktives etc. Material“ oder „waschaktive etc. Komponente“) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen, Materialien oder Komponenten aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Bestandteile derartiger „waschaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“, „spülaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“ oder „reinigungsaktiver Zubereitungen (Materialien, Komponenten)“ können jedoch auch Waschlösungsmittel, Spülhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel sein. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive bzw. spülaktive Zubereitungen betrachtet.

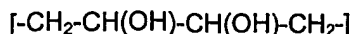
Die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung umfaßt eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist erfindungsgemäß nicht auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung infrage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten, wie sie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. DE 100 33 827.5 mit dem Titel „Kompartiment-Hohlkörper“ beschrieben sind, sind als Umhüllung für die waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materialien geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



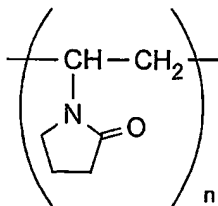
enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von beispielsweise 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von beispielsweise ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

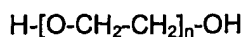
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung „SOLUBLON®“ von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden  $n$  von ca. 5 bis  $>100.000$ . Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis  $>250.000$  g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe

Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300  $\mu$ m, vorzugsweise von 2 bis 200  $\mu$ m, besonders bevorzugt von 5 bis 150  $\mu$ m und insbesondere von 10 bis 100  $\mu$ m, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdom zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert.

Als Materialien für die Umhüllung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion kommen auch organische und/oder anorganische Salze infrage. Beispiele hierfür sind Salze, die sich zu einer Umhüllung ausbilden lassen, beispielsweise durch Kristallisation, Verpressen, Verdichten oder andere geeignete Verfahren, und die sich unter den Bedingungen des Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgangs in ausreichender Zeit in Wasser oder wäßriger Flotte lösen. Idealerweise werden in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung solche Salze verwendet, die in einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang auch weitere Funktionen übernehmen können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim Waschen, Spülen oder Reinigen, beispielsweise beim maschinellen Waschen, Spülen oder Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit ent-

sprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: „Zwiebelsystem“) vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche



oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten in die jeweilige Flotte aufweisen.

Eine weitere, aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen vor, in denen die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung eine oder mehrere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten eingearbeitet enthält, insbesondere solche Komponenten, die in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln nur in geringen Mengen zugegen sind. Als derartige Komponenten kommen beispielsweise Bleichmittel oder zumindest Teilmengen davon, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, optische Aufheller und/oder Soil Repellents infrage, jedoch auch andere Komponenten der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen.

Die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen umgibt erfindungsgemäß vollständig eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „flüssig-basiert“ verstanden, daß die Formulierung eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials oder mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien zumindest bei der Herstellung eine auf der Basis flüssiger Komponenten hergestellte Formulierung ist, wie sie nachfolgend im Detail erläutert werden, auch wenn diese Formulierung in größerer Menge feste Komponenten (suspendiert oder dispergiert) enthält und/oder nach der Herstellung in Abwesenheit von Scherkräften eine Viskositätszunahme erfährt, beispielsweise um mindestens 10 %, bevorzugt um mindestens 50 %, weiter bevorzugt um mindestens 100 %, so daß sie nicht mehr als „flüssig“ im engeren Sinn bezeichnet werden kann.

Von den Umhüllungen vollständig umgebene flüssig-basierte Formulierungen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können entweder wasserarme Formulierungen oder im wesentlichen wasserfreie Formulierungen sein. Wasserarme Formulierungen umfassen Wasser als eine essentielle Komponente in einer Menge von beispielsweise  $\leq 15$  Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aller Komponenten der Formulierung. Andererseits umfassen nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierungen Wasser nur in geringen Mengen, bevorzugt in Mengen  $< 5$  Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht aller Komponenten der Formulierung, wobei nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierungen besonders bevorzugt sind.

Bei den wasserarmen wie bei den wasserfreien Systemen enthalten die Formulierungen Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der nichtionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an anionischen Tensiden. Der Gesamt-Tensidgehalt der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen liegt vorzugsweise oberhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flüssigwaschmittel.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohole mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt wer-

den. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

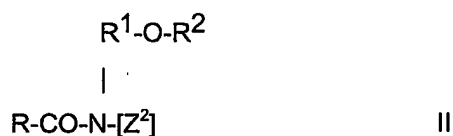
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[\text{Z}^1]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und  $[\text{Z}^2]$  für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

$[\text{Z}^2]$  wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt bevorzugter Formulierungen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden

und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe oben). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie beispielsweise Mono-, Di- oder Triethanolamin, Monoisopropanolamin oder Triisopropanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze, insbesondere ihrer Ammoniumsalze mit mindestens einem langkettigen Alkylrest oder Alkanolamin-Rest am Ammonium-Stickstoff, vor.

Der Gehalt bevorzugter Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Portion.

Zusätzlich zu dem einen oder den mehreren Tensid(en) können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen – gleichgültig ob wasserhaltig oder wasserarm bzw. im wesentlichen wasserfrei – weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Mittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zusätzlich zu dem/den Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

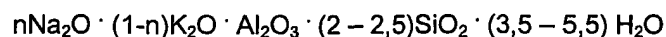
Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein können, sind insbesondere Silicate, Aluminiumsilicate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A 91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löse-

verzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten



Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Builder-substanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Dipercandecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Waschmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyläthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, sowie Triethylacetyl-citrat (TEAC).

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die waschaktiven Zubereitungen für die erfindungsgemäßen Portionen eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichver-

stärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme zur Verwendung in Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Die Hydrolasen tragen beispielsweise in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse für die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen, oder können auch in die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Umhüllungen eingebettet sein. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder  $MgCl_2$  in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, N-Butoxypropoxypropanol sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwäßrige Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen zwischen 0,5 und 90 Gew.-%, bevorzugt aber unter 80 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 70 Gew.-% eingesetzt werden.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 2 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Formulierung und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Siliconöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als „soil repellents“ bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt unter den genannten Verbindungen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Py-

renderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Vergrauungsinhibitoren auf Basis gegebenenfalls modifizierter Polyacrylate und deren Copolymerisate geeignet.

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon®, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Waschmittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw.. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Portionen auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens bzw. der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen beispielsweise Silicon-derivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Portionen durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Siliconderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silicone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quarterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silicone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silicone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Ver-

bindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäure-Derivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA) bzw. von deren Abkömmlingen oder Derivaten sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von 0,01 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 0,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

In weiter bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen umfaßt die wasserarme Formulierung ein Verdickungssystem. Dieses kann aus einer oder kann aus mehreren Komponente(n) bestehen. Regelmäßig ist eine Komponente ein polymeres Verdickungsmittel. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polysenen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien Carboxymethylcellulose und Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol<sup>®</sup>-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO-)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral<sup>®</sup>-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol<sup>®</sup>-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von  $\beta$ -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan<sup>®</sup>-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA<sup>®</sup>-81 und EMA<sup>®</sup>-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19- bis 21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox<sup>®</sup>-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo<sup>®</sup>-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo<sup>®</sup>-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

Bevorzugte wasserarme Formulierungen enthalten als eine Komponente des Verdickungssystems 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, eines Polysaccharids.

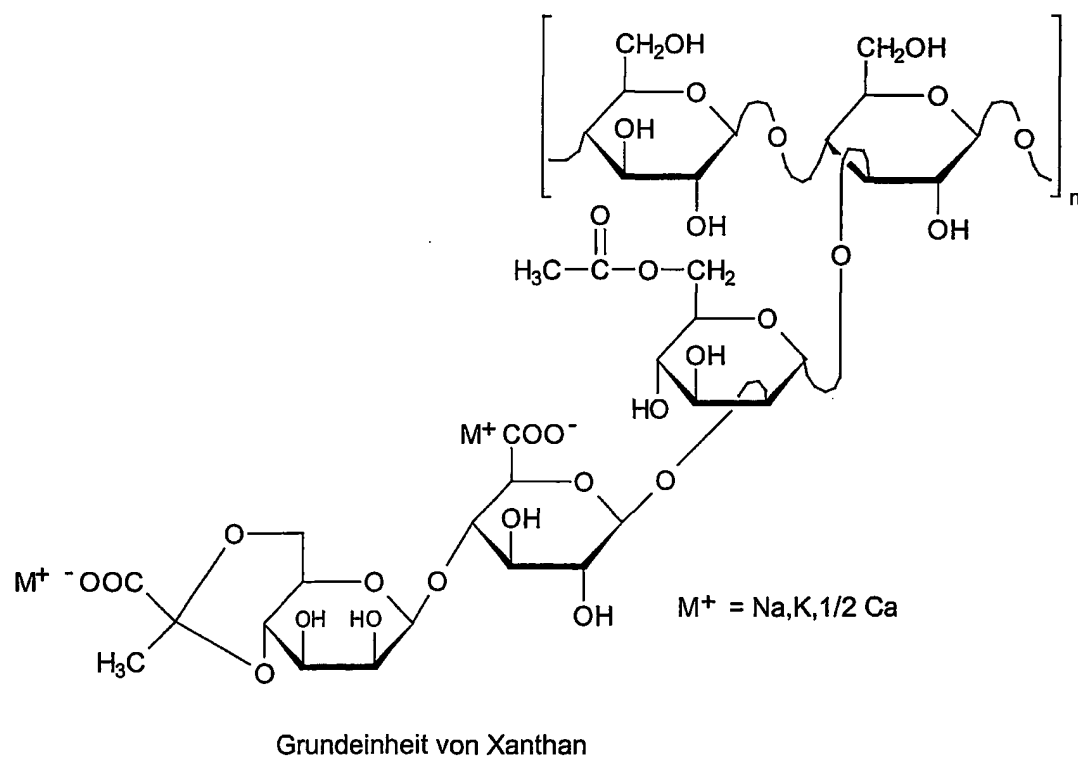
Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Polysaccharid-Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse



von 2 bis 15 Millionen g/Mol aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Mit besonderem Vorteil lassen sich aufgrund ihrer weitgehenden Säurestabilität und Oxidationsstabilität Xanthane und modifizierte Xanthane verwenden.

Xanthan lässt sich durch folgende Formel beschreiben:



Bevorzugte wäßrige Formulierungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten als Komponente a) des Verdickungssystems, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 1,5 Gew.-%, Xanthan.

Weitere Komponenten der Verdickungssysteme sind im Stand der Technik beschrieben, beispielsweise in der Druckschrift WO 99/27051: Dort ist die zweite Komponente des Verdickungssystems eine Borverbindung, die in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% eingesetzt wird. Beispiele für Borverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind Borsäure, Boroxid, Alkalimetallborate wie Ammonium-, Natrium- und Kalium-ortho-, -meta- und -pyroborate, Borax in seinen verschiedenen Hydratationsstufen und Polyborate wie beispielsweise Alkalimetallpentaborate. Auch organische Borverbindungen wie Ester der Borsäure sind einsetzbar. Bevorzugte Flüssigwaschmittel-Portionen enthalten 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% einer Borverbindung.

Als dritte Komponente des Verdickungssystems können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen 0 bis 20 Gew.-% eines Komplexbildners enthalten. Unter dem Begriff Komplexbildner werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, oder Gluconsäure bzw. deren Salze verstanden.

Besonders bevorzugte Flüssigwaschmittel-Portionen enthalten als Komponente c) des Verdickungssystems Citronensäure oder Natriumcitrat, wobei Flüssigwaschmittel-Portionen bevorzugt sind, die 1,0 bis 15,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 10,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 7,0 Gew.-%, Natriumcitrat enthalten.

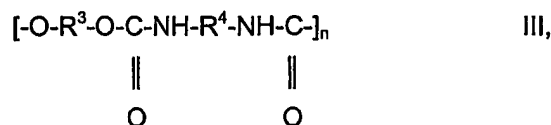
Ein anderes Verdickungssystem ist in der Druckschrift WO 99/28430 beschrieben und besteht aus (jeweils bezogen auf die Formulierung der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion)

- a) 0,2 bis 5 Gew.-% eines Polyurethans oder eines modifizierten Polyacrylats,
- b) 0,5 bis 7 Gew.-% einer Borverbindung sowie
- c) 1 bis 8 Gew.-% eines Komplexbildners,

wobei die Komponenten (b) und (c) qualitativ und gegebenenfalls auch quantitativ mit den Komponenten des oben beschriebenen Verdickungssystems übereinstimmen.

Die erste Komponente des Verdickungssystems ist ein Polyurethan oder ein modifiziertes Polyacrylat, das, bezogen auf die gesamte Portion, in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird.

Polyurethane werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und werden durch die allgemeine Formel III beschrieben:



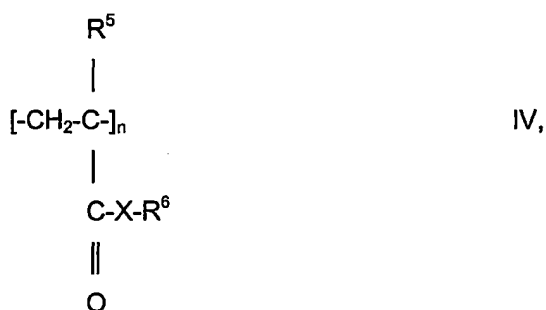
in der  $R^3$  für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest,  $R^4$  für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und  $n$  für eine natürliche Zahl steht.  $R^3$  ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte  $C_{2-12}$ -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel III dadurch unterscheiden, daß an den Rest  $R^3$  weitere  $-\text{O-CO-NH}$ -Gruppen gebunden sind.

Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI,  $R^4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_3$ ), 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI,  $R^4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ) oder Hexamethylen-diisocyanat [HMDI,  $R^4 = (\text{CH}_2)_6$ ] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol<sup>®</sup> PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm & Haas), Borchigel<sup>®</sup> L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex<sup>®</sup> BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser / Butylglykol, Dimed), Nopco<sup>®</sup> DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglykol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas) und Rilanit<sup>®</sup> VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich.

Bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Polyurethans.

Gegebenenfalls modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel IV beschreiben:

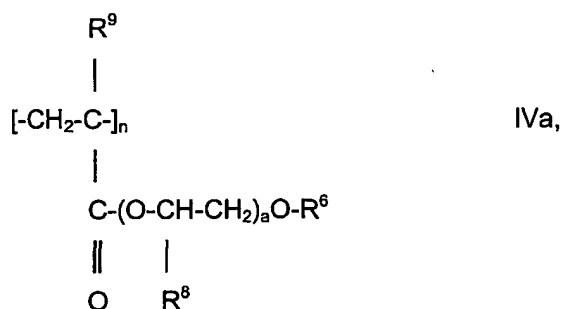


in der  $R^5$  für H oder einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alk(en)ylrest, X für  $N-R^7$  oder O,  $R^6$  für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, eventuell substituierten  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Alk(en)ylrest,  $R^7$  für H oder  $R^6$  und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer  $\alpha$ -substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen  $R^3$  für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden ( $X = N-R^5$ ) sind sowohl einfach ( $R^5 = H$ ) als auch zweifach ( $R^5 = R^4$ ) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylester ( $X = O$ ) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxyierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxyierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxyierungsgrad variieren kann. Die Formel IV gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen

der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel IV genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymere aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische  $\text{-COO}^-$ -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel IVa genügen



in der  $\text{R}^6$  für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alk(en)ylrest,  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{CH}_3$  stehen, der Polymerisationsgrad  $n$  eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad  $a$  eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist.  $\text{R}^6$  ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert ( $\text{R}^8 = \text{H}$ ) ist.

Produkte der Formel IVa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm & Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht  $\text{R}^6$  für einen Stearylrest,  $\text{R}^8$  ist ein Wasserstoffatom,  $\text{R}^9$  ist H oder  $\text{CH}_3$ , und der Ethoxylierungsgrad  $a$  ist 20.

Bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten, bezogen auf das gesamte Mittel, 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-% eines modifizierten Polyacrylats der Formel IV.

Andere Verdickungssysteme sind denkbar und können allein oder in Mischungen mit beliebigen anderen Systemen im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

In den Fällen, in denen die Formulierung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materialien eine wasserarme oder wasserfreie Formulierung ist, umfaßt diese wasserarme oder wasserfreie Formulierung zur Einstellung ihrer rheologischen Parameter vorzugsweise ein ein oder mehrere Aniontensid(e) und/oder ein oder mehrere Niotensid(e) umfassendes Material. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist/sind das/die Aniontensid(e) gewählt aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate und deren Mischungen und/oder ist/sind das/die Niotensid(e) gewählt aus der Gruppe alkoxylierter Alkohole, alkoxylierter Fettsäurealkylester, Alkylglykoside und deren Mischungen. Die genannten Verbindungsgruppen wurden oben im Detail erläutert.

In wasserarmen bzw. im wesentlichen wasserfreien Formulierungen waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien, die in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten sind, können in einer bevorzugten Ausführungsform als Aniontenside, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer anionischer und/oder nicht-ionischer Tenside, die Isopropanolammoniumethersulfate gemäß des oben bereits zitierten Artikels „U. Schoenkaes et al.; Water-free Alcohol Ether Sulfates – New high-active Surfactants for Superconcentrated Detergent Formulations“ verwendet werden, von denen Monoisopropanolammoniumethersulfat (MIPA-Ethersulfat) und Triisopropanolammoniumethersulfat (TIPA-Ethersulfat) aufgrund ihrer hervorragenden Aniontensid-Eigenschaften besonders bevorzugt sind.

Mit Vorteil werden in wasserarmen oder im wesentlichen wasserfreien Systemen auch Polymere mit verdickender Wirkung verwendet, die man auch als Assoziativverdicker heranziehen kann. Dies können beispielsweise (müssen jedoch nicht ausschließlich) Polymere auf Acrylatbasis sein, die z. T. relativ hohe Molekularmassen im Bereich von  $> 1.000.000$  g/Mol aufweisen können. Sie werden in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, in den waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Formulierungen verwendet. Geeignete Produkte sind beispielsweise die von der Firma Rohm & Haas unter der Bezeichnung Acusol<sup>R</sup> vertriebenen Produkte, die überwiegend Polyacrylate mit unterschiedlicher Alkylierung oder Vernetzung oder hydrophob modifizierte nichtionische Polyole sind, oder die von der Firma B.F. Goodrich unter der Bezeichnung Carbopol<sup>R</sup> vertriebenen Produkte, die Polyacrylate oder Copolymere aus Acrylsäure und alkylierten (vorzugsweise C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-alkylierten) Acrylsäuren sind, oder die von der Firma B.F. Goodrich unter der Bezeichnung Pemulen<sup>R</sup> vertriebenen Produkte, die hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere vom Typ Acrylat/C<sub>10</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylacrylat-

Crosspolymer sind. Neben den vorgenannten Assoziativ-Verdickern sind in wasserfreien bzw. im wesentlichen wasserfreien Systemen auch Polyacrylat- bzw. Polyurethan-Verdicker verwendbar, die über einen anderen Wirkmechanismus (also nicht assoziativ) bei Anwesenheit kleiner Mengen Wasser die Möglichkeit zur Einstellung der Viskosität bieten.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen, in denen die flüssig-basierten Formulierungen nicht-newtonisches Fließverhalten zeigen, bevorzugt thixotropes oder pseudoplastisches Fließverhalten zeigen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Portionen weisen die flüssig-basierten Formulierungen bei der Herstellung eine niedrige Viskosität, beispielsweise eine Viskosität im Bereich von 10 bis 50 mPa · s auf und weisen die flüssig-basierten Formulierungen bei der Lagerung etc. eine höhere Viskosität auf, beispielsweise im Bereich von 10 bis 100.000 mPa · s, vorzugsweise von 100 bis 20.000 mPa · s, weiter bevorzugt eine Viskosität im Bereich von 200 bis 10.000 mPa · s. Dabei kann bei klar vorliegenden Systemen die Viskosität niedriger sein als bei Systemen, in denen feste Komponenten (die sich optisch in einer Trübung bemerkbar machen) vorhanden sind; letztere dicken bei Lagerung regelmäßig stärker ein („Abbinden“) und können sogar pastenförmig werden.

Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Portionen gemäß der vorliegenden Erfindung, die beispielsweise in Kapselform, in Kugelform oder in Form von Beuteln vorliegen, weisen eine (von der jeweiligen Form abhängige) hohe mechanische Stabilität auf, die dazu führt, daß die Portionen wesentlich seltener bersten oder platzen. Die mechanische Stabilität läßt sich nach an sich bekannten (und in den Beispielen näher beschriebenen) Verfahren als Stauchwiderstand messen. Dieser ist allgemein definiert als der Widerstand, den der Formkörper einem auf ihn aufgetragenen Stempeldruck (bei standardisierten Bedingungen) entgegensetzt, und ist – wie oben gesagt – von der Form der Portion abhängig, jedoch auch von der Festigkeit von deren Inhaltsstoffen, von der Temperatur und gegebenenfalls von weiteren Parametern. In Kapselform vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von  $> 1$  N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis  $10^6$  N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis  $10^5$  N bei 23 °C und noch weiter bevorzugt von  $10^2$  bis  $10^4$  N bei 23 °C. In Kugelform vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von  $> 1$  N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis  $10^6$  N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis  $10^5$  N bei 23 °C und noch weiter bevor-

zugt von  $10^2$  bis  $10^4$  N bei 23 °C. In Form von Beuteln vorliegende Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung haben einen Stauchwiderstand von  $> 1$  N bei 23 °C, vorzugsweise von 1 bis  $10^6$  N bei 23 °C, noch mehr bevorzugt von 10 bis  $10^5$  N bei 23 °C und noch weiter bevorzugt von  $10^2$  bis  $10^4$  N bei 23 °C.

Die in den Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthaltenen flüssig-basierten Formulierungen wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials können klare Lösungen einer oder mehrerer waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Komponente(n) oder Mikroemulsionen sein. Es ist jedoch erfindungsgemäß auch möglich, daß die flüssig-basierten Formulierungen einen oder mehrere Feststoffe suspendiert oder dispergiert enthalten, insbesondere dann, wenn wasserarme oder im wesentlichen wasserfreie Formulierungen zum Einsatz kommen. Dies ist gegenüber dem Stand der Technik ein Vorteil, da gegen Wasser empfindliche Komponenten waschaktiver, spülaktiver oder reinigungsaktiver Materialien stabil und gleichmäßig verteilt in der flüssigen Phase gehalten werden können und Probleme mit einer Aktivitätsverminderung nicht auftreten.

Das Verfahren zur Herstellung der Waschmittel-, Spülmittel oder Reinigungsmittel-Portionen unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen. Es erfolgt üblicherweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile in Rührkesseln, wobei gegebenenfalls vorhandenes Wasser, nichtwäßrige Lösungsmittel und flüssige Tensid(e) zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile portionsweise hinzugefügt werden. Ein gesondertes Erwärmen bei der Herstellung ist nicht erforderlich, wenn es gewünscht ist, sollte die Temperatur der Mischung 80°C nicht übersteigen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt das Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Scherkraft bewegt;



- (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
- (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Scherkraft beibehält; und
- (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.

Alternativ dazu kann man die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung erst mit zeitlicher Verzögerung in die Umhüllung einbringen und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließen.

Mit besonderem Vorteil kann die bestimmte Scherkraft, die man auf die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials aufbringt, um die restlichen (insbesondere festen) Komponenten in diese Formulierung einzuarbeiten, und die hier als Scherrate angegeben wird, bei  $> 0,01 \text{ min}^{-1}$  liegen, bevorzugt im Bereich von  $0,1$  bis  $50.000 \text{ min}^{-1}$ , weiter bevorzugt im Bereich von  $5$  bis  $20.000 \text{ min}^{-1}$ , noch mehr bevorzugt im Bereich von  $30$  bis  $10.000 \text{ min}^{-1}$ .

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Waschmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in die Waschtrommel, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen der Waschmittel-Portion und der Waschflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten der gewünschten Bedingungen das/die waschaktive(n) Material(ien) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte freisetzt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

Die Erfindung betrifft auch ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Spülmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Spülmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in den Spülraum, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen Spülmittel-Portion und der Spülflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten dieser Bedingungen das/die spülaktive(n) Material(ien) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte freisetzt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Reinigungsmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Reinigungsflotte eingibt;
- (b) die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- (c) bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Material(ien) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte freisetzt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.

Neben den vorgenannten Gebieten können die Portionen gemäß der vorliegenden Erfindung auch in anderen Gebieten zum Einsatz kommen. So sind sie beispielsweise auch als Reiniger für Toiletten-Spülkästen zur gegebenenfalls kontinuierlichen Abgabe eines Reinigungs- und Desinfektionsmittels an das Toiletten-Spülwasser oder als Reiniger für Rohrleitungen etc. denkbar. Für besondere Verwendungszwecke können solche Reiniger auch Gas(e) freisetzende Systeme (z. B. eine Säure wie Citronensäure mit einem Carbonat wie beispielsweise Natriumcarbonat) enthalten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Die Festigkeit von Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung wurde nach folgendem standardisierten Verfahren ermittelt:

Die Bestimmung wurde mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick Typ 1425 durchgeführt.

Von jeder Sorte wurden mindestens 10 Muster getestet. In der Regel wurden die Proben sofort nach dem Klimatisieren geprüft. Auf Wunsch des Auftraggebers kann aber auch eine vorherige Lagerung bei verschiedenen Klimabedingungen erfolgen.

Vor der Prüfung oder Einlagerung wurden alle Beutel auf eventuelle Schäden kontrolliert. Weiter wurde bei den Proben das Bruttogewicht bestimmt.

Die Proben wurden für die Zeit von mindestens 24 Stunden vor jeder Prüfung klimatisiert. Die Prüfung erfolgte im Normalklima bei 23°C/50% rel. Feuchte.

Die Prüfmuster wurden grundsätzlich in einem Plastikbeutel als Spritzschutz geprüft. Die Dicke des Materials dieses Beutels sollte mindestens 100 µm betragen. Zur Prüfung wurde der Folienbeutel in dem Spritzschutzbeutel mittig auf die untere Grundplatte gelegt. Diese wurde senkrecht unter der oberen Grundplatte plaziert.

Die Druckpresse wurde auf eine Stauchgeschwindigkeit von 10 mm/min. eingestellt. Danach wurde der Prüfvorgang gestartet. Die im Berstmoment auf den Beutel ausgeübte Kraft [N] wurde auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt.

Die Beutelberstfestigkeit wird in N angegeben. Die Zugspannung wird in N/cm<sup>2</sup> angegeben.

Hierzu wird neben der Stauchfestigkeit auch die gefüllte Fläche des Beutels benötigt. Diese errechnet sich aus Höhe und Breite des ganzen Beutels, abzüglich der jeweiligen Schweiß- bzw. Siegelränder. Die beiden Innenmaße wurden auf 0,1cm genau ausgemessen und die Fläche ausgerechnet.

**Beispiele 1 bis 7**

Die sich aus der folgenden Tabelle 1 ergebenden Rezepturen wurden unter Vorlage der flüssigen Komponenten und nachfolgende Zugabe der – gegebenenfalls fein vermahlenden – festen Komponenten unter Zusammenrühren realisiert und so waschaktive bzw. spülaktive Formulierungen gemäß der Erfindung hergestellt. Die Viskositätsmessungen wurden nach Brookfield durchgeführt.

Die nach Tabelle 1 hergestellten Formulierungen wurden in herkömmliche Gelatine-Waschkugeln (Firma SwissCaps) gefüllt.

Tabelle 1

Rezepturbeispiele für wasserfreie Flüssigwaschmittel als Füllgut für Waschkugeln							
Rezeptur-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
ABS – Pulver	-	20	15,5	17,5	20	25	-
SulfoPON 1218 G	-	-	-	-	-	-	1,5
Lutensol AO 7	-	-	-	-	10	-	-
Lutensol AO 5	-	-	-	-	15	-	-
Lutensol AO 3	-	-	-	-	10	-	-
Dehydol LT 7	-	35	27,6	5,2	-	-	-
Dehydol LS 5	38	-	-	-	-	28	-
Dehypon LS 54	17,73	21,85	-	-	19	-	-
Dehypon LS 52 R	-	-	-	-	-	-	61,6
Genapol UD-079	-	-	-	25	-	-	-
Tixogel MP 250	-	-	-	-	-	-	0,6
Propylencarbonat	1,14	0,92	-	-	0,8	-	1,8
Thixatrol Plus	0,29	0,23	-	-	0,2	-	-
Perboratmonohydrat	15	-	19,3	18,2	-	-	14
TAED-Granulat	5	-	-	-	-	-	5,5
Triacetin	-	-	-	-	-	24	-
Triethylacetylcitrat	-	-	22,1	21,5	-	-	-
Tri-Natriumcitrat wasserfrei	15	10	-	-	-	-	10
Na-SKS-6	-	-	6,9	-	-	10,3	-
Soda	-	-	-	-	13,2	-	-
Sokalan CP 5	3,2	5,2	5,5	5,8	5	5,5	-
Turpinal 2 NZ	1	1,2	1,1	1,2	1,2	1	1
Velvetol 251C	-	-	-	-	-	-	0,2
Tinosorb FD	-	-	0,1	-	-	-	-
Tinopal CBS-X	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
VP1132	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,2
Parfüm	+	+	+	+	+	+	+
Protease	+	+	-	+	+	+	+
Amylase	+	+	-	+	+	+	+
Farbstoff	+	+	-	+	+	+	+
Restsalze	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100
Viskositäten in mPa·s							
Nach Herstellung							
1 U/min	-	24600	14400	20400	7300	18800	-
5 U/min	6600	8840	7240	7800	3260	9840	8660
20 U/min	2520	4470	4350	4030	2020	1340	2900
Nach Lagerung RT 1 Wo							
1 U/min	-	23200	13200	21800	-	35600	-
Stauchwiderstand bei 23°C (in N)	99,1	129,7	118,6	109,5	85,4	96,8	95,2

Erläuterungen zu den Handelsnamen der Tabellen 1 und 2:

ABS-Pulver	= Alkylbenzolsulfonat 90%ig, Firma Unger
Sulfopon 1218 G	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>18</sub> -Fettalkoholsulfat Granulat, Firma Cognis
Lutensol AO7	= C <sub>13</sub> - bis C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 7 Mol EO
Lutensol AO5	= C <sub>13</sub> - bis C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 5 Mol EO
Lutensol AO3	= C <sub>13</sub> - bis C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 3 Mol EO
Dehydol LT7	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>18</sub> -Fettalkoholethoxylat mit 7 Mol EO, Firma Cognis
Dehydol LS5	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat mit 5 Mol EO, Firma Cognis
Dehypon LS54	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 5 Mol EO und 4 Mol PO, Firma Cognis
Dehypon LS 52R	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat/propoxylat random mit 5 Mol EO und 2 Mol PO, Firma Cognis
Genapol UD-79	= C <sub>11</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 7 Mol EO, Firma Clariant
Tixogel MP 250	= organisch modifiziertes Schichtsilicat, Firma Südchemie
Thixatrol Plus	= Diamidwachsmischung, Firma Rheox
TAED	= Tetraacetyldiamin, Firma Warwick
Triacetin	= Glycerintriacetat, Firma Cognis
Na-SKS-6	= Firma Clariant
Sokalan CP 5	= Polycarboxylat, Firma BASF
Turpinal 2N2	= Hydroxyethandiphosphonsäure-di-Natrium-Salz, Firma Cognis
Velvetol 251 C	= Terephthalsäure-Ethylneglykol-PEG-Polyester, Firma Rhodia
Tinopal CBS-X	= opt. Aufheller, Firma CIBA
Tinosorb FD	= UV-Absorber, Firma CIBA
VP1132	= Siliconentschäumer, Firma Wacker
Marlox MO 124	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>14</sub> -Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 2 Mol EO und 4 Mol PO, Firma Condea
Marlinat 242/90M	= C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> -Fettalkoholpolyethylenglycol-(2EO)-ethersulfat – Monoisopropanolaminsalz, Firma Condea
Edenor K12-18	= C <sub>12</sub> - bis C <sub>18</sub> -Fettsäure, Firma Cognis

Die in Tabelle 1 gezeigten Werte der gemessenen Viskositäten der Rezepturen zeigen, daß die erhaltenen Zubereitungen mit einer Ausnahme strukturviskos sind und ein scher-verdünnendes Verhalten zeigen.

### Vergleichsbeispiel

Es wurde eine herkömmliche freifließende Waschmittel-Rezeptur in eine mit den oben angegebenen Beispielen 1 bis 7 gleichwertige Gelatine-Kugel der Firma Swisscaps gefüllt. Die Rezeptur ist in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben. Die Viskosität wurde ebenfalls nach Brookfield bestimmt.

**Tabelle 2**

Marlox MO 124	33
Marlinat 242/90M	40
Edenor K12-18	5
Monoethanolamin	6
Polyethylenglycol 400	14
Hydroxyethandiphosphonsäure	1
Parfüm	1
Viskosität in mPa•s	
20 U/min	258
Stauchwiderstand bei 23°C (in N)	69,4

Der Stauchwiderstand der gefüllten Gelatinekügel nach den Beispielen 1 bis 7 und nach dem Vergleichsbeispiel wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Stabilität von Kügel, die mit nicht-newtonischen bzw. höher-viskosen Flüssigkeiten gefüllt waren, größer war als die von Kügel, die mit einem freifließenden Produkt gefüllt waren.

### Patentansprüche

1. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1$  N bei 23 °C.
2. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kugelform, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1$  N bei 23 °C.
3. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Form eines Beutels, die eine flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, mit einem Stauchwiderstand  $> 1$  N bei 23 °C.
4. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der Wert des Stauchwiderstandes im Bereich von 1 bis  $10^6$  N liegt, vorzugsweise bei 10 bis  $10^5$  N, weiter bevorzugt bei  $10^2$  bis  $10^4$  N, noch weiter bevorzugt bei 200 bis 5.000 N, jeweils gemessen bei 23 °C.
5. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung aus einem Material aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien.
6. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend eine ganz wasserlösliche Umhüllung aus der Gruppe Kapsel aus Gelatine, vorzugsweise Weichgelatine, Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetali-



sierterem) Polyvinylalkohol, Kugel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) Polyvinylalkohol oder Gelatine, vorzugsweise Weichgelatine, oder einem anorganischen Salz oder einer Mischung anorganischer Salze.

7. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, worin die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höher Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche umfaßt.
8. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 7, worin die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist.
9. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung eine oder mehrere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten eingearbeitet enthält, insbesondere solche Komponenten, die in Waschmitteln, Spülmitteln oder Reinigungsmitteln nur in geringen Mengen zugegen sind.
10. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials eine wasserarme Formulierung ist.
11. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die wasserarme Formulierung ein Verdickungssystem umfaßt.

12. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 11, worin die wasserarme Formulierung als Verdickungssystem ein polymeres Verdickungsmittel und gegebenenfalls noch weitere zur Verdickung beitragende Komponenten umfaßt.
13. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die flüssig-basierte Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials eine nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierung ist, vorzugsweise eine weniger als 5 Gew.-% Wasser umfassende Formulierung ist, weiter bevorzugt eine 1 bis 3 Gew.-% Wasser umfassende Formulierung ist, am meisten bevorzugt eine wasserfreie Formulierung ist.
14. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und 13, worin die nicht-wäßrige bzw. im wesentlichen wasserfreie Formulierung eine Aniontensid- und/oder Niotensid-haltige Formulierung ist.
15. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 13 und 14, worin das/die Aniontensid(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate und deren Mischungen und/oder worin das/die Niotensid(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe alkoxylierter Alkohole, alkoxylierter Fettsäurealkylester, Alkylglykoside und deren Mischungen.
16. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, worin die flüssig-basierten Formulierungen nicht-newtonisches Fließverhalten zeigen, bevorzugt thixotropes oder pseudoplastisches Fließverhalten zeigen.
17. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, worin die flüssig-basierten Formulierungen bei der Herstellung eine niedrige Viskosität aufweisen und danach einen Anstieg der Viskosität um mindestens 10 %, vorzugsweise um mindestens 50 %, weiter bevorzugt um mindestens 100 %, zeigen.
18. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die eine ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung in Kapselform, in Kugelform oder in Form eines Beutels umfaßt, die ihrerseits eine flüssig-basierte Formulierung

rung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vollständig umgibt, umfassend die Schritte, daß man

- (a) wenigstens eine flüssige Komponente der flüssig-basierten Formulierung wenigstens eines waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Materials vorlegt und diese unter Aufbringen einer bestimmten Schergeschwindigkeit bewegt;
  - (b) gegebenenfalls eine oder mehrere weitere flüssige Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung zusetzt;
  - (c) in die so hergestellte flüssige Phase gegebenenfalls eine oder mehrere feste Komponente(n) der flüssig-basierten Formulierung einarbeitet und gegebenenfalls anschließend eine oder mehrere weitere feste und/oder flüssige Komponente(n) zusetzt und dabei eine bestimmte Schergeschwindigkeit beibehält; und
  - (d) gegebenenfalls die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung sofort in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, worin man die nach Schritt (c) hergestellte flüssige Mischung erst mit zeitlicher Verzögerung in die Umhüllung einbringt und diese um die flüssig-basierte Formulierung verschließt.
20. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, daß man
- (a) eine Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in die Waschtrommel, eingibt;
  - (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen der Waschmittel-Portion und der Waschflotte herstellt;
  - (c) die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
  - (d) bei Eintreten der gewünschten Bedingungen das/die waschaktive(n) Material(ien) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte freisetzt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

21. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Spülmaschine, insbesondere in die Einspülkammer oder in den Spülraum, eingibt;
- (b) über die Zugabe von Wasser einen Kontakt zwischen Spülmittel-Portion und der Spülflotte herstellt;
- (c) die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- (d) bei Eintreten dieser Bedingungen das/die spülaktive(n) Material(ien) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte freisetzt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.

22. Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, daß man

- (a) eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in die Reinigungsflotte eingibt;
- (b) die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- (c) bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Material(ien) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte freisetzt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.